

## **Feste Pigmentpräparationen und ihre Dispersionen in organischen Lösemitteln, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

- Die vorliegende Erfindung betrifft neue, feste, insbesondere pulverförmige, Pigmentpräparationen. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung neue Dispersionen von Pigmentpräparationen in organischen Lösemitteln. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von festen Pigmentpräparationen und ihren Dispersionen in organischen Lösemitteln. Nicht zuletzt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, festen, insbesondere pulverförmigen Pigmentpräparationen und ihrer Dispersionen in organischen Lösemitteln für die Herstellung von pigmentierten Pulvern, insbesondere von Kunststoffgranulaten und Pulverlacken, und von Mischsystemen.
- 15 Pulverlacke und Verfahren zu ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den Firmenschriften von BASF Coatings AG, »Pulverlacke, für industrielle Anwendungen«, Januar 2000, oder »Coatings Partner, Pulverlack Spezial«, 1/2000, bekannt. Es handelt sich bei den Pulverlacken um thermoplastische Pulverlacke oder um härtbare Pulverlacke, d. h. 20 schmelzbare und härtbare Vorstufen duromerer Kunststoffe, die in Pulverform auf vorzugsweise metallische Substrate aufgetragen werden. Üblicherweise werden hierzu Pulverbeschichtungsanlagen verwendet, wie sie in den vorstehend aufgeführten Firmenschriften beschrieben werden. Hierbei zeigen sich die beiden grundlegenden Vorteile von Pulverlacken, 25 die völlige oder weitgehende Freiheit von organischen Lösemitteln und die leichte Rückführung des Pulverlack-Overspray in das Beschichtungsverfahren.

- Unabhängig davon, welche Pulverbeschichtungsanlagen und -verfahren 30 verwendet werden, werden die Pulverlacke in einer dünnen Schicht auf das Substrat aufgetragen und aufgeschmolzen, so dass sich eine

- geschlossene Pulverlackschicht bildet, wonach die resultierende Beschichtung abgekühlt wird. Bei den härtbaren Pulverlacken erfolgt die Aushärtung bei oder nach dem Aufschmelzen der Pulverlackschicht. Vorzugsweise liegt die Mindesttemperatur für die Aushärtung oberhalb
- 5 des Schmelzbereichs des Pulverlacks, sodass das Aufschmelzen und die Aushärtung voneinander getrennt sind. Dies hat den Vorteil, dass die Pulverlackeschmelze aufgrund ihrer vergleichsweise niedrigen Viskosität gut verläuft, bevor die Aushärtung einsetzt.
- 10 Die Herstellung der Pulverlacke umfasst sehr viele Verfahrensschritte und ist daher vergleichsweise aufwändig. So müssen zunächst die Bindemittel der Pulverlacke grob vermahlen werden. Anschließend werden die Einzelkomponenten der Pulverlacke wie Bindemittel und funktionale Bestandteile wie Vernetzungsmittel, Pigmente oder pulverlacktypische
- 15 Additive miteinander vermischt und auf Spezialextrudern extrudiert. Das Extrudat wird ausgetragen und beispielsweise auf einem Kühlband gekühlt. Die Extrudatstücke werden vorgebrochen, fein gemahlen und abgesiebt (wobei das Überkorn der Feinmühle erneut zugeführt wird), wonach der resultierende Pulverlack abgewogen und abgepackt wird.
- 20 Da die Pulverlackextruder keine hocheffizienten Mischaggregate oder Dispergieraggregate für schwerer dispergierbare oder "dispergierharte" Pigmente sind, liegen solche Pigmente in den Pulverlacken nicht vollständig ausdispergiert vor. Das hat zur Folge, dass die betreffenden
- 25 Pulverlacke bei einem eventuellen Farbkorrekturschritt oder beim Nachtönen schon ohne die Zugabe von Korrekturpigmenten bei einem weiteren Durchgang durch einen Pulverlackextruder ihre Farbtöne ändern, weil noch nicht ausdispergierte Pigmente weiter dispergiert werden, was eine zusätzliche Farbstärkentwicklung bewirkt. Dieses außerordentlich
- 30 nachteilige Phänomen wird auch als »tinting strength reserve« bezeichnet (vgl. die europäische Patentanmeldung EP 1 026 212 A 1, Seite 2, Abs.

[0004]). Insgesamt führt dieses Phänomen zu einem erhöhten Pigmentverbrauch und zu Qualitätsproblemen.

5 Dies ist insbesondere bei transparenten Pigmenten und Effektpigmenten der Fall.

Pigmentierte Pulverlacke erscheinen dann als transparent, wenn die Pigmentteilchen  $< 15$  nm sind. Diese kleinen Primär-Pigmentteilchen neigen jedoch stark zur Agglomeration. Die Agglomerate können nur unter  
10 großen Aufwand in speziellen Mühlen zerkleinert werden. Bei ihrer Einarbeitung in die Pulverlacke gelingt es selbst bei Anwendung von Spezialextrudern in der Regel nicht, transparente Einfärbungen mit dispergierharten Pigmenten, wie nasschemisch hergestellte, transparente Eisenoxidpigmente, Pigmentruße oder Perylenpigmente, stippenfrei zu  
15 erzeugen.

Bei Effektpigmenten auf der Basis blättchenförmiger Pigmentteilchen ist bei der Einarbeitung in die Pulverlacke häufig eine Veränderung der Teilchengröße und -form zu beobachten. Die erhaltenen Einfärbungen  
20 sind dann coloristisch weniger attraktiv als die mit diesen Effektpigmenten erzeugten Lackierungen auf der Basis von Nasslacken und lassen die Brillanz und den typischen seidigen Glanz aus der Tiefe vermissen. Aluminiumeffektpigmente vergrauen, und bei Mica-Effektpigmenten ist kein optischer Effekte mehr zu beobachten.

25 Diese nachteiligen Phänomene bereiten insbesondere bei der Übertragung von Pulverlackrezepturen vom Labormaßstab, bei dem mit einem kleinen Laborextruder gearbeitet wird, in den Produktionsmaßstab, bei dem mit einem großen Produktionsextruder gearbeitet wird, große  
30 Probleme, weil unterschiedlich dimensionierte Extruder häufig unterschiedlich gut dispergieren. Aus diesen Gründen kann bei der

Farbtonausarbeitung von Pulverlacken auch eine Farbrezepturberechnung, die auf Eichfärbungen der jeweils verwendeten Pigmente basiert, nur sehr bedingt und mit einem größeren Fehler behaftet, eingesetzt werden.

5

Man hat versucht, diese Probleme mit Hilfe von festen Pigmentpräparationen zu lösen, worin die Pigmente in höherer Konzentration, als es der späteren Anwendung entspricht, vordispersiert vorliegen.

10

Solche Pigmentpräparationen werden beispielsweise von der Firma Ciba Specialty Chemicals unter der Marke Microlen ® angeboten. Sie enthalten die Pigmente in Harnstoff-Alkydharzen eindispersiert. Zwar sind die Microlen ®-Pigmentpräparationen staubfrei verarbeitbar und weisen eine

15 relativ konstante Farbstärke auf, sie haben aber den schwerwiegenden Nachteil, das die eingesetzten Harnstoff-Alkydharze keine originären Bestandteile der Pulverlacke, in die die Pigmentpräparationen eingearbeitet werden sollen, sind. So werden in Pulverlacken üblicherweise carboxyfunktionelle oder hydroxyfunktionelle

20 Polyesterharze, Epoxidharze oder Polyacrylatharze eingesetzt. Es besteht daher die Gefahr, dass die eingesetzten Harnstoff-Alkydharze nicht mit diesen Harzen verträglich sind und sich entmischen. Außerdem kann es zu einer mangelhaften chemischen Anbindung des Trägermaterials der Microlen ®-Pigmentpräparationen an die Bindemittel Matrix der

25 betreffenden Pulverlacke oder der hieraus hergestellten Pulverlackierungen kommen. Darüber hinaus sind Pulverlackrezepturen üblicherweise auf spezielle Eigenschaften hin optimiert, die sich aus den Anforderungen der jeweiligen Verwendungszwecke ergeben. So werden beispielsweise für Pulverlacke, die im Außenbereich für die Beschichtung

30 von Fassadenelementen eingesetzt werden sollen, ausschließlich Rezeptbestandteile verwendet, die eine besonders hohe

Wetterbeständigkeit und Licht- und UV-Stabilität haben. Die Anforderungsprofile, die sich aus den zahlreichen Verwendungszwecken für Pulverlacke ergeben, können so verschieden sein, dass nicht sichergestellt werden kann, dass das Trägermaterial der Microlen ®-  
5 Pigmentpräparationen den jeweiligen Anforderungen zu genügen vermag.

Die Herstellung von festen Pigmentpräparationen geht des Weiteren aus der internationalen Patentanmeldung WO 95/31507 A 1 und der europäischen Patentanmeldung EP 1 026 212 A 1 hervor. Hierin wird  
10 vorgeschlagen, wässrige Dispersion von Pigmenten und wässrige Bindemitteldispersionen miteinander zu vermischen und sprühzutrocknen. Des Weiteren wird vorgeschlagen, die resultierenden Pigmentpräparationen zusammen mit den sonstigen Bestandteilen von Pulverlacken in üblicher und bekannter Weise zu farbgebenden  
15 Pulverlacken zu verarbeiten. Das Verfahren kann aber nur schlecht oder gar nicht mit Effektpigmenten durchgeführt werden.

Die vorstehend beschriebenen Verfahren können möglicherweise die Einarbeitung von Pigmenten bei der üblichen und bekannten Herstellung  
20 von farb- und/oder effektgebenden Pulverlacken verbessern. Sie können jedoch nicht den wesentlichen Nachteil beheben, dass die Farbtöne und/oder die optischen Effekte nach wie vor von der ursprünglichen Einwaage abhängig sind und dass kein Nachbessern von farb- und/oder effektgebenden Pulverlacken, die von der vorgegebenen Spezifikation  
25 abweichen, möglich ist.

Aus den deutschen Patentanmeldungen DE 100 57 164 A 1 und DE 100 57 165 A 1 sind feste Pigmentpräparationen in Granulatform bekannt, die ein Pigment und mindestens ein thermoplastisches Polymer enthalten. Sie  
30 werden durch Dispergieren des Pigments in einer Lösung des Polymeren und anschließende Granulatbildung unter Entfernen des Lösemittels

hergestellt. Die Granulatbildung kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass die Pigmentdispersion in einem Wirbelschichttrockner auf Pulver aus dem thermoplastischen Polymeren appliziert wird und dabei das Lösemittel verdampft wird. Die Pigmentpräparationen werden zum Färben  
5 von Kunststoffformmassen und Verbundschichtfolien verwendet; ob sie auch für die Herstellung von Pulverlacken geeignet sind, geht aus den beiden Patentanmeldungen nicht hervor.

Die bekannten festen Pigmentpräparationen weisen für sich selbst  
10 gesehen noch immer eine gewisse »tinting strength reserve« auf, die sich in nachteiliger Weise auf die hiermit hergestellten Pulverlacke, Kunststoffformmassen und Verbundschichtfolien überträgt.

Werden die bekannten festen Pigmentpräparationen in organischen  
15 Lösemitteln redispergiert und in dieser Form für das Nachtönen von pigmentierten Pulverlacken verwendet, treten weitere Probleme auf, die sich vor allem aus einer unvollständigen Dispergierung der Pigmente bei der Herstellung der festen Pigmentpräparationen und einer unbefriedigenden Stabilität der redispergierten Pigmentpräparationen  
20 ergeben. So weisen deckende Abstriche der redispergierten Pigmentpräparationen häufig einen zu niedrigen Glanz und eine im Hinblick auf die eingesetzte Menge an Pigmenten zu geringe Farbstärke auf.

25 Um den Verfahrensschritt der Redispergierung von festen Pigmentpräparationen zu vermeiden, kann man bei der Herstellung und dem Nachtönen von pigmentierten Pulverlacken die ursprünglichen Dispersionen von Pigmenten in organischen Bindemittellösungen direkt verwenden, wie dies in den internationalen Patentanmeldungen WO  
30 02/088261 A 1 und WO 02/42384 A 1 vorgeschlagen wird. Dadurch können aber nicht die Probleme, die sich aus einer unbefriedigenden

Stabilität von Pigmentdispersionen ergeben, ausgeräumt werden. Außerdem kann der Aufbau einer »tinting strength reserve« in den resultierenden Pulverlacken nicht mit Sicherheit vermieden werden. Des Weiteren weisen die ursprünglichen Pigmentdispersionen, insbesondere  
5 die weniger stabilen, naturgemäß eine geringere Lagerungsstabilität als die hieraus hergestellten festen Pigmentpräparationen auf. Sie können daher nur ausnahmsweise längere Strecken transportiert werden und müssen in vielen Fällen unmittelbar vor ihrer Verwendung hergestellt oder bei ihrer Lagerung dauernd gerührt werden, um ein Absetzen zu  
10 vermeiden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue, feste Pigmentpräparationen bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern die

15

- in einfacher Weise und sehr gut reproduzierbar hergestellt werden können,
- in besonders einfacher Weise an die stoffliche Zusammensetzung und das anwendungstechnische Eigenschaftsprofil der hiermit  
20 herzustellenden pigmentierten Pulver, insbesondere Pulverlacke und Kunststoffgranulate, sowie an das anwendungstechnische Eigenschaftsprofil der hieraus herzustellenden pigmentierten Produkte, insbesondere die pigmentierten Beschichtungen und Kunststoffformteile und -folien, angepasst werden können,
- 25 - nur noch eine sehr geringe oder gar keine »tinting strength reserve« mehr aufweisen, sodass
  - eine Farbtonausarbeitung durch eine Farbrezepturberechnung, die auf Eichfärbungen der jeweils verwendeten Pigmente basiert, problemlos durchgeführt werden kann, und
- 30 - sehr leicht in organischen Lösemitteln redispergiert werden können, wobei die resultierenden Pigmentdispersionen

- besonders stabil sind,
- deckende Abstriche von besonders hohem Glanz und besonders hoher Farbstärke liefern,
- hervorragend für die Herstellung und das Nachtönen von pigmentierten Pulvern, insbesondere von Pulverlacken und Kunststoffgranulaten, geeignet sind und
- die Bereitstellung von Mischsystemen, insbesondere Mischsysteme i. V. m. Farbmischformel-Systemen, gestatten.

10 Die mit Hilfe der neuen, festen Pigmentpräparationen und der neuen, in organischen Lösemitteln redispergierten Pigmentpräparationen hergestellten oder nachgetönten, pigmentierten Pulver, insbesondere die pigmentierten Pulverlacke und die pigmentierten Kunststoffgranulate, sollen pigmentierte Produkte, insbesondere pigmentierte Beschichtungen

15 und Kunststoffformteile und -folien liefern, die eine besonders hohen Glanz, ein besonders hohes Deckvermögen und sehr gute mechanische Eigenschaften aufweisen.

Darüber hinaus sollen die neuen, festen Pigmentpräparationen sowie die

20 neuen, in organischen Lösemitteln redispergierten Pigmentpräparationen, d. h. die neuen Pigmentdispersionen, nicht nur die Herstellung und/oder das Nachtönen von Pulvern, sondern auch von flüssigen Beschichtungsstoffen auf der Basis von organischen Lösemitteln gestatten.

25

Auch die mit Hilfe der neuen, festen Pigmentpräparationen und der neuen, in organischen Lösemitteln redispergierten Pigmentpräparationen hergestellten oder nachgetönten, pigmentierten, flüssigen Beschichtungsstoffe sollen pigmentierte Produkte, insbesondere

30 pigmentierte Beschichtungen und Kunststoffformteile und -folien liefern,



die eine besonders hohen Glanz, ein besonders hohes Deckvermögen und sehr gute mechanische Eigenschaften aufweisen.

Dem gemäß wurden die neuen, festen Pigmentpräparationen, enthaltend

5

(A) mindestens ein Pigment in höherer Konzentration, als es der späteren Anwendung entspricht, und

10 (B) mindestens ein Trägermaterial, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Oligomeren und Polymeren, die eine Glasübergangstemperatur  $> 30^{\circ}\text{C}$  und einen Schmelzpunkt oder Schmelzbereich unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur aufweisen,

herstellbar, indem man in einem diskontinuierlich arbeitenden  
15 Dispergieraggregat das Pigment oder die Pigmente (A) oder das Pigment oder die Pigmente (A) und mindestens einen Bestandteil (D) in der Schmelze des Trägermaterials oder der Trägermaterialien (B) oder in der Schmelze des Trägermaterials oder der Trägermaterialien (B) und mindestens eines Bestandteils (D) bei einem Leistungseintrag von 0,1 bis  
20 1,0 kW/kg während einer Zeit von 0,5 bis 5 Stunden dispergiert, wonach man die Mischung (A/B) oder (A/B/D) aus dem Dispergieraggregat austrägt und sich abkühlen und verfestigen lässt.

Im Folgenden werden die neuen, festen Pigmentpräparationen als  
25 »erfindungsgemäße Pigmentpräparationen« bezeichnet.

Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den  
30 Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden

Erfindung zugrunde lag, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen gelöst werden konnte.

Insbesondere war es überraschend, dass die erfindungsgemäßen  
5 Pigmentpräparationen

- in einfacher Weise und sehr gut reproduzierbar hergestellt werden konnten,
- in besonders einfacher Weise an die stoffliche Zusammensetzung  
10 und das anwendungstechnische Eigenschaftsprofil der hiermit herzustellenden pigmentierten Pulver, insbesondere der Pulverlacke und Kunststoffgranulate, sowie an das anwendungstechnische Eigenschaftsprofil der hieraus herzustellenden pigmentierten Produkte, insbesondere der  
15 pigmentierten Beschichtungen und Kunststoffformteile und -folien, angepasst werden konnten,
- nur noch eine sehr geringe oder gar keine »tinting strength reserve« mehr aufwiesen, sodass
- eine Farbtonausarbeitung durch eine Farbrezepturberechnung, die  
20 auf Eichfärbungen der jeweils verwendeten Pigmente basiert, problemlos und – wenn überhaupt – nur mit geringen Fehlern behaftet durchgeführt werden konnte, und
- sehr leicht in organischen Lösemitteln redispergiert werden konnten, wobei die resultierenden Pigmentdispersionen
- 25 - besonders stabil waren,
- deckende Abstriche von besonders hohem Glanz und besonders hoher Farbstärke lieferten,
- hervorragend für die Herstellung und das Nachtönen von pigmentierten Pulvern, insbesondere von Pulverlacken und  
30 Kunststoffgranulaten, geeignet waren und

- die Bereitstellung von Mischsystemen, insbesondere von Mischsystemen i. V. m. Farbmischformel-Systemen, gestatteten.

Außerdem war es überraschend, dass auch erfindungsgemäße  
5 Pigmentpräparationen dispergierharter Pigmente (A) oder mechanisch empfindlicher blättchenförmiger Effektpigmente (A) problemlos hergestellt werden konnten.

Darüber hinaus war es überraschend, dass die mit Hilfe der  
10 erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen und der neuen, in organischen Lösemitteln redispergierten, erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen (nachstehend der Kürze halber »erfindungsgemäße Dispersionen« genannt) hergestellten oder nachgetönten, neuen pigmentierten Pulver, insbesondere die neuen pigmentierten Pulverlacke und die neuen  
15 pigmentierten Kunststoffgranulate, neue pigmentierte Produkte, insbesondere neue pigmentierte Beschichtungen und Kunststoffformteile und -folien, lieferten, die einen besonders hohen Glanz, ein besonders hohes Deckvermögen und sehr gute mechanische Eigenschaften aufwiesen.

20 Noch mehr überraschte die außerordentlich breite Anwendbarkeit der erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen, Dispersionen, Pulver, insbesondere der Pulverlacke und Kunststoffgranulate, sowie der erfindungsgemäßen Produkte, insbesondere der Beschichtungen,  
25 Kunststoffformteile und Kunststofffolien.

Nicht zuletzt überraschte, dass die neuen, festen Pigmentpräparationen sowie die neuen, in organischen Lösemitteln redispergierten Pigmentpräparationen, d. h. die neuen Pigmentdispersionen, nicht nur die  
30 Herstellung und/oder das Nachtönen von Pulvern, sondern auch von

flüssigen Beschichtungsstoffen auf der Basis von organischen Lösemitteln gestattet.

Auch die mit Hilfe der neuen, festen Pigmentpräparationen und der neuen,  
5 in organischen Lösemitteln redispergierten Pigmentpräparationen  
hergestellten oder nachgetönten, pigmentierten, flüssigen  
Beschichtungsstoffe lieferten pigmentierte Produkte, insbesondere  
pigmentierte Beschichtungen und Kunststoffformteile und -folien, die eine  
besonders hohen Glanz, ein besonders hohes Deckvermögen und sehr  
10 gute mechanische Eigenschaften aufwiesen.

Die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen enthalten mindestens ein  
Pigment (A). Die Anzahl der vorhandenen Pigmente (A) richtet sich  
insbesondere nach dem Verwendungszweck der erfindungsgemäßen  
15 Pigmentpräparationen und nach der Dispergierbarkeit der jeweils  
verwendeten Pigmente (A). So ist es von Vorteil, für die Herstellung einer  
erfindungsgemäßen Pigmentpräparation nur Pigmente (A) von  
vergleichbarer Dispergierbarkeit zu verwenden.

20 Die Pigmente (A) werden in den erfindungsgemäßen  
Pigmentpräparationen in höherer Konzentration verwendet, als es der  
späteren Anwendung entspricht (vgl. hierzu auch Römpp-Online 2002,  
»Pigmentpräparationen«).

25 Vorzugsweise werden die Pigmente (A) aus der Gruppe, bestehend aus  
organischen und anorganischen, transparenten und opaken, farb-  
und/oder effektgebenden, fluoreszierenden, phosphoreszierenden,  
elektrisch leitfähigen und magnetisch abschirmenden Pigmenten und  
transparenten und opaken Metallpulvern sowie organischen und  
30 anorganischen, transparenten und opaken Füllstoffen und Nanopartikeln  
ausgewählt.

Beispiele geeigneter Pigmente (A) werden beispielsweise in

- 5 - der internationalen Patentanmeldung WO 02/088261 A 1, Seite 13, Zeile 28, bis Seite 15, Zeile 20, und Seite 15, Zeile 30, bis Seite 16, Zeile 19;
- der internationalen Patentanmeldung WO 02/42384 A 1, Seite 22, Zeile 1, bis Seite 23, Zeile 23, und Seite 24, Zeilen 1 bis 22;
- 10 - der deutschen Patentanmeldung DE 100 57 164 A 1, Seite 2, Absatz [0011], bis Seite 4, Absatz [0022]; oder
- der deutschen Patentanmeldung DE 100 57 165 A 1, Seite 2, Absatz [0012], bis Seite 4, Absatz [0024];
- 15

im Detail beschrieben.

Außerdem enthalten die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen  
20 mindestens ein, insbesondere ein, Trägermaterial (B).

Das Trägermaterial (B) wird aus der Gruppe, bestehend aus Oligomeren und Polymeren (vgl. Römpp-Online 2002, »Oligomere« und »Polymeren«), die eine Glasübergangstemperatur  $> 30\text{ °C}$ , vorzugsweise  
25 zwischen  $30$  und  $200\text{ °C}$  (vgl. Römpp-Online 2002, »Glasübergangstemperatur«), und einen Schmelzpunkt oder Schmelzbereich unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur haben, ausgewählt. Bevorzugt zersetzen sich die Oligomeren und Polymeren (B) in einem Temperaturbereich von mindestens  $100\text{ °C}$  oberhalb ihrer  
30 Glasübergangstemperatur nicht.

Die stoffliche Zusammensetzung sowie die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Trägermaterialien (B) richten sich in erster Linie nach ihrem Dispergiervermögen für die jeweils zu dispergierenden Pigmente (A) und nach ihrem Verwendungszweck, insbesondere nach der stofflichen Zusammensetzung der mit einer erfindungsgemäßen Pigmentpräparation herzustellenden oder nachzutönenden Pulver, insbesondere der Pulverlacke und Kunststoffgranulate, sowie der flüssigen Beschichtungsstoffe. Vorzugsweise wird das Trägermaterial (B) so ausgewählt, dass es ein chemisches, physikalisches und anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil aufweist, das mit dem Eigenschaftsprofil mindestens eines der in den erfindungsgemäßen Pulvern oder flüssigen Beschichtungsstoffen auf der Basis organischer Lösemittel (konventionelle Beschichtungsstoffe) vorliegenden wesentlichen Bestandteile, insbesondere mindestens eines Bindemittels, vergleichbar und bevorzugt identisch ist.

Insbesondere werden die oligomeren und polymeren Bindemittel von thermoplastischen oder von thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren Pulverlacken oder konventionellen Beschichtungsstoffen als Trägermaterialien (B) verwendet.

Insbesondere werden thermoplastische Oligomere und Polymere (B) eingesetzt, wenn die betreffenden erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen der Herstellung oder dem Nachtönen von thermoplastischen Pulvern, insbesondere von thermoplastischen Pulverlacken und Kunststoffgranulaten, dienen.

Beispiele geeigneter thermoplastischer Oligomere und Polymere (B) werden beispielsweise in

- der internationalen Patentanmeldung WO 02/088261 A 1, Seite 23, Zeile 21, bis Seite 27, Zeile 20; oder
- der deutschen Patentanmeldung DE 100 57 164 A 1, Seite 4, Absatz [0023], bis Seite 5, Absatz [0039];

im Detail beschrieben.

Insbesondere werden Oligomere und Polymere (B) eingesetzt, die reaktive funktionelle Gruppen für die thermische Härtung und/oder für die Härtung mit aktinischer Strahlung enthalten, wenn die betreffenden erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen der Herstellung oder dem Nachtönen von thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren Pulvern, insbesondere von thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren Pulverlacken und Kunststoffgranulaten, sowie konventionellen Beschichtungsstoffen dienen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung und Gammastrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, Betastrahlung, Protonenstrahlung, Neutronenstrahlung oder Alphastrahlung, insbesondere Elektronenstrahlung, verstanden.

Beispiele geeigneter thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbarer Oligomere und Polymere (B) werden in der internationalen Patentanmeldung WO 02/42384 A 1, Seite 27, Zeile 17, bis Seite 38, Zeile 26, i. V. m. Seite 18, Zeile 27, bis Seite 21, Zeile 29, im Detail beschrieben.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen an den Pigmenten (A) und den Trägermaterialien (B) kann sehr breit variieren und

- richtet sich in erster Linie nach der Dispergiervermögen der Trägermaterialien (B) und der Dispergierbarkeit der Pigmente (A) sowie nach dem vorgesehenen Verwendungszweck. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen, jeweils bezogen auf die
- 5 Pigmentpräparation, 1 bis 85, bevorzugt 1 bis 80 und insbesondere 1 bis 70 Gew.-% mindestens eines Pigments (A) und 15 bis 99, bevorzugt 20 bis 99 und insbesondere 30 bis 99 Gew.-% mindestens eines Trägermaterials (B).
- 10 Die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen können noch mindestens einen funktionalen Bestandteil (D) enthalten. Vorzugsweise wird der Bestandteil (D) aus der Gruppe, bestehend aus Additiven und Farbstoffen, insbesondere pulverlacktypischen Additiven und Farbstoffen, ausgewählt. Bevorzugt werden die Additive aus der Gruppe, bestehend aus
- 15 Vernetzungsmitteln, UV-Absorbern, Lichtschutzmitteln, Radikalfängern, Entlüftungsmitteln, Slipadditiven, Polymerisationsinhibitoren, Katalysatoren für die Vernetzung, thermolabilen radikalischen Initiatoren, Photoinitiatoren, thermisch härtbaren Reaktiverdünnern, mit aktinischer Strahlung härtbaren Reaktiverdünnern, Haftvermittlern, Verlaufmitteln,
- 20 filmbildenden Hilfsmitteln, Flammenschutzmitteln, Korrosionsinhibitoren, Rieselhilfen, Wachsen und Mattierungsmitteln, ausgewählt. Die Additive und Farbstoffe werden in Mengen verwendet, dass in den mit Hilfe der erfindungsgemäßen Pigmentpräparation hergestellten oder nachgetönten Pulvern oder konventionellen Beschichtungsstoffen die üblichen und
- 25 bekannten, wirksamen Mengen resultieren.

Beispiele geeigneter Additive und Farbstoffe werden in der internationalen Patentanmeldung WO 02/42384 A 1, Seite 12, Zeile 16, bis Seite 18, Zeile 25, Seite 23, Zeilen 25 bis 31, und Seite 25, Zeile 1, bis Seite 26, Zeile 21.

- 30 Weitere geeignete Additive gehen aus in dem Lehrbuch »Lackadditive«



von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, im Detail hervor.

Die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen sind herstellbar, indem  
5 man in einem diskontinuierlich arbeitenden Dispergieraggregat das Pigment oder die Pigmente (A) oder das Pigment oder die Pigmente (A) und mindestens einen Bestandteil (D) in der Schmelze des Trägermaterials oder der Trägermaterialien (B) oder in der Schmelze des Trägermaterials oder der Trägermaterialien (B) und mindestens eines  
10 Bestandteils (D) bei einem Leistungseintrag von 0,1 bis 1,0, vorzugsweise 0,2 bis 0,8 und insbesondere 0,2 bis 0,6 kW/kg während einer Zeit von 0,5 bis 5, vorzugsweise 0,75 bis 4 und insbesondere 0,75 bis 3 Stunden dispergiert, wonach man die Mischung (A/B) oder (A/B/D) aus dem Dispergieraggregat austrägt und sich abkühlen und verfestigen lässt.

15 Geeignet sind diskontinuierlich arbeitende Dispergieraggregate, wie sie für das intensive Vermischen hochviskoser Stoffe eingesetzt werden. Nur solche Dispergieraggregate können in dem erforderlichen Zeitraum die für die Dispergierung der Pigmente (A) und gegebenenfalls der Bestandteile  
20 (D) in den Schmelzen (B) oder (B/D) notwendige Leistung pro Kilogramm Mischung (A/B) oder (A/B/D) eintragen. Bevorzugt werden doppelarmige Knetter verwendet (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition on CD-ROM, 1997 WILEY-VCH, Weinheim, Deutschland, »Mixing of Highly Viscous Media« und Römpp-Online 2002, Georg  
25 Thieme Verlag, Stuttgart, New York, »Dispergiergeräte«).

Die verfestigten Mischungen (A/B) oder (A/B/D) werden pulverisiert oder granuliert, wodurch die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen resultieren. Für die Pulverisierung oder Granulierung können die auf dem  
30 Gebiet der Herstellung von Pulverlacken oder dem Gebiet der Herstellung von Kunststoffgranulaten üblichen und bekannten Mahlaggregate,

insbesondere Prallmühlen oder Sichertmühlen, eingesetzt werden (vgl. Römpp-Online 2002, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, »Mahlung«). Die Feinheit, auf die gemahlen wird, kann sehr breit variieren und richtet sich in erster Linie nach dem Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen und insbesondere danach, wie sie im Einzelnen weiterverarbeitet werden. Vorzugsweise die mittlere Teilchengröße der erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen bei 10 µm bis 1 mm. Es können aber auch kleinere oder größere mittlere Teilchengrößen eingestellt werden, wenn der spezielle Verwendungszweck dies erfordert.

Die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen können den unterschiedlichsten Verwendungszwecken zugeführt werden.

Vorzugsweise werden sie für die Herstellung oder das Nachtönen von pigmentierten Pulvern, insbesondere von pigmentierten Pulverlacken und Kunststoffgranulaten, verwendet, worin die Pigmente (A) in anwendungsgemäßen Konzentrationen vorliegen. Zu diesem Zweck können die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen mit den übrigen Bestandteilen der pigmentierten Pulver in den gewünschten Verhältnissen vorgemischt werden. Die resultierenden festen Mischungen können anschließend wieder aufgeschmolzen und beispielsweise in einem Extruder homogenisiert werden. Die resultierenden homogenisierten Mischungen können nach dem Austragen aus dem Extruder abgekühlt, gebrochen, gemahlen und gegebenenfalls gesichtet werden.

Je nach Verwendungszweck werden die resultierenden erfindungsgemäßen Pulver auf unterschiedliche mittlere Teilchengrößen und Teilchengrößenverteilungen eingestellt.

Werden die erfindungsgemäßen Pulver beispielsweise als Pulverlacke verwendet, liegt die mittlere Teilchengröße vorzugsweise bei 1 bis 200 µm, bevorzugt 2 bis 150 µm, und insbesondere bei 3 bis 100 µm. Unter mittlerer Teilchengröße wird der nach der Laserbeugungsmethode  
5 ermittelte 50%-Medianwert verstanden, d.h., 50% der Teilchen haben einen Teilchendurchmesser  $\leq$  dem Medianwert und 50% der Teilchen einen Teilchendurchmesser  $\geq$  dem Medianwert. Besonders bevorzugt werden enge Teilchengrößenverteilungen eingestellt, wie sie beispielsweise in dem europäischen Patent EP 0 666 779 B 1 beschrieben  
10 werden.

Diese erfindungsgemäßen Pulverlacke können aber auch in wässrigen Medien dispergiert werden, wodurch Pulverlackdispersionen oder Pulverslurries resultieren, die wie konventionelle Flüssiglacke verarbeitet  
15 werden können (vgl. die Patentanmeldungen DE 195 40 977 A 1, DE 195 18 392 A 1, DE 196 17 086 A 1, DE 196 13 547 A 1, DE 196 18 657 A 1, DE 196 52 813 A 1, DE 196 17 086 A 1, DE 198 14 471 A 1, DE 198 41 842 A 1 oder DE 198 41 408 A 1).

20 Die erfindungsgemäßen Pulverlacke und Pulverslurries weisen keine oder eine nur noch eine sehr geringe »tinting strength reserve« auf und liefern deshalb in sehr gut reproduzierbarer Weise Beschichtungen mit hervorragendem anwendungstechnischem Eigenschaftsprofil.

25 Werden die erfindungsgemäßen Pulver als Kunststoffgranulate verwendet, weisen sie im Allgemeinen größere Teilchengrößen auf als die erfindungsgemäßen Pulverlacke und Pulverslurries. Vorzugsweise liegt die mittlere Teilchengröße bei 200 µm bis 6 mm, insbesondere 500 µm bis 6 mm. Die erfindungsgemäßen Kunststoffgranulate weisen ebenfalls keine  
30 oder nur noch eine sehr geringe »tinting strength reserve« auf und liefern

deshalb in sehr gut reproduzierbarer Weise Kunststoffformmassen und -  
folien mit hervorragendem anwendungstechnischem Eigenschaftsprofil.

Die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen können aber auch für die  
5 Herstellung und das Nachtönen von pigmentierten, konventionellen  
Beschichtungsstoffen verwendet werden, wobei sie die gleichen Vorteile  
aufweisen wie bei der Herstellung und dem Nachtönen von pigmentierten  
Pulvern.

10 Die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen und die  
erfindungsgemäßen Pulver können aber auch in organischen Lösemitteln  
(C) dispergiert und in dieser Form angewandt werden. Beispiele  
geeigneter Lösemittel (C) sind aus D. Stoye und W. Freitag (Editors),  
»Paints, Coatings and Solvents«, Second, Completely Revised Edition,  
15 Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, »14.9. Solvent Groups«, Seiten  
327 bis 373, bekannt.

Bevorzugt werden organische Lösemittel (C) eingesetzt, die keine  
störenden Wechselwirkungen mit den Bestandteilen der  
20 erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen eingehen, insbesondere die  
Pigmente (A) nicht schädigen, ein hohes Lösevermögens für die  
Trägermaterialien (B) sowie gegebenenfalls für die weiteren Bestandteile  
(D) haben sowie unter praxisgerechten Trocknungsbedingungen leicht  
verdampfen. Der Fachmann kann daher geeignete organische Lösemittel  
25 (C) leicht anhand ihres bekannten Lösevermögens und ihrer Reaktivität  
auswählen. Beispiele besonders gut geeigneter organischer Lösemittel (C)  
werden in der deutschen Patentanmeldung DE 100 57 165 A 1, Seite 6,  
Absatz [0056], beschrieben.

30 Die Dispergierung der erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen in  
organischen Lösemitteln (C) weist keine methodischen Besonderheiten

auf, sondern kann mit Hilfe der üblichen und bekannten Dispergiergeräte (vgl. Römpp-Online 2002, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, »Dispergiergeräte«) durchgeführt werden.

- 5 Die resultierenden erfindungsgemäßen Dispersionen weisen vorzugsweise einen Festkörpergehalt von 20 bis 80, bevorzugt 20 bis 75 und insbesondere 25 bis 70 Gew.-% auf. Vorzugsweise enthalten sie, jeweils bezogen auf den Festkörper der Dispersion, 1 bis 85, bevorzugt 1 bis 80 und insbesondere 1 bis 70 Gew.-% mindestens eines Pigments (A)  
10 und 15 bis 99, bevorzugt 20 bis 99 und insbesondere 30 bis 99 Gew.-% mindestens eines Trägermaterials (B).

- Die erfindungsgemäßen Dispersionen sind hervorragend für die Herstellung von pigmentierten Pulvern und konventionellen  
15 Beschichtungsstoffen sowie von Mischsystemen geeignet. Die Mischsysteme wiederum sind ebenfalls hervorragend für die Herstellung und/oder das Nachtönen von pigmentierten Pulvern, insbesondere von Pulverlacken und von Kunststoffgranulaten, sowie von konventionellen Beschichtungsstoffen geeignet.

20

- Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pulver werden die erfindungsgemäßen Dispersionen unter teilweisem, im wesentlichen vollständigem oder vollständigem Verdampfen des Lösemittels oder der Lösemittel (C) auf die Oberfläche von dimensionsstabilen Partikeln  
25 appliziert.

- Hierbei kann nur eine erfindungsgemäße Dispersion appliziert werden. Es ist indes ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Pulver und des Verfahrens, dass man mindestens zwei erfindungsgemäße Dispersionen  
30 gleichzeitig oder nacheinander auf die Oberfläche der dimensionsstabilen Partikel applizieren kann. Dadurch werden die Möglichkeiten zur Variation

und Steuerung der stofflichen Zusammensetzung und der Verteilung der Pigmente (A) sowie gegebenenfalls der funktionalen Bestandteile (D) in und/oder auf den dimensionsstabilen Partikeln außerordentlich erweitert.

- 5 Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn man die Lösemittel (D) bei Temperaturen unterhalb der Glasatemperatur  $T_g$  oder der Mindestfilmbildetemperatur der Bindemittel (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 391, »Mindestfilmbildetemperatur (MFT)«) der dimensionsstabilen Partikel  
10 verdampft.

- Außerdem ist es erfindungsgemäß von Vorteil, wenn sich die mittlere Teilchengröße und die Korngrößenverteilung der dimensionsstabilen Partikel durch die Applikation der erfindungsgemäßen Dispersionen nicht  
15 oder nur geringfügig verändern, es sei denn, man bezweckt eine solche Änderung. Dies kann beispielsweise dann der Fall sein, wenn man von dimensionsstabilen Partikeln einer vergleichsweise geringen mittleren Teilchengröße ausgeht und ein erfindungsgemäßes Pulver einer größeren mittleren Teilchengröße aufbauen will. Auch hier resultieren neue  
20 Möglichkeiten der Steuerung und der Optimierung der Herstellung und der Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Pulver.

- Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet „dimensionsstabil“, dass die Partikel unter den üblichen und bekannten Bedingungen der Lagerung  
25 und der Anwendung von Pulvern, wenn überhaupt, nur geringfügig agglomerieren und/oder in kleinere Teilchen zerfallen, sondern auch unter dem Einfluss von Scherkräften im wesentlichen ihre ursprünglichen Form bewahren.

- 30 Die Korngrößenverteilung der dimensionsstabilen Partikel kann vergleichsweise breit variieren und richtet sich nach dem jeweiligen

Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Pulver. Vorzugsweise werden die vorstehend beschriebenen mittleren Teilchengrößen und Teilchengrößenverteilungen angewandt.

- 5 Wegen des teilweisen, im Wesentlichen vollständigen oder vollständigen Verdampfens der Lösemittel (C) sind die erfindungsgemäßen Pulver weitgehend frei von organischen Lösemitteln, so dass sie rieselfähig und applizierbar sind. Vorzugsweise haben sie einen Restgehalt an flüchtigen Lösemitteln von  $\leq 15$  Gew.-%, bevorzugt  $\leq 10$  Gew.-% und besonders  
10 bevorzugt  $\leq 5$  Gew.-%.

Die Zusammensetzung der dimensionsstabilen Partikel kann außerordentlich breit variieren. Sie richtet sich in erster Linie danach, ob die herzustellenden erfindungsgemäßen Pulver thermisch  
15 selbstvernetzend, thermisch fremdvernetzend, mit aktinischer Strahlung härtbar oder Dual-Cure-härtbar sind.

Dienen die dimensionsstabilen Partikel der Herstellung thermisch selbstvernetzender Pulver, enthalten sie mindestens ein thermisch  
20 selbstvernetzendes Bindemittel oder sie bestehen hieraus. Beispiele geeigneter Bindemittel dieser Art sind die vorstehend beschriebenen, thermisch selbstvernetzenden Oligomeren und Polymeren (B).

Dienen die dimensionsstabilen Partikel der Herstellung thermisch  
25 fremdvernetzender Pulver, enthalten sie mindestens ein thermisch fremdvernetzendes Bindemittel oder sie bestehen hieraus. Beispiele geeigneter Bindemittel dieser Art sind die vorstehend beschriebenen thermisch fremdvernetzenden Oligomeren und Polymeren (B). Vorzugsweise enthalten die Partikel noch mindestens einen der  
30 vorstehend beschriebenen funktionalen Bestandteile (D), insbesondere mindestens ein Vernetzungsmittel.

Dienen die dimensionsstabilen Partikel der Herstellung mit aktinischer Strahlung härtpbarer Pulver, enthalten sie mindestens ein mit aktinischer Strahlung härtpbares Bindemittel oder sie bestehen hieraus. Beispiele  
5 geeigneter Bindemittel dieser Art sind die vorstehend beschriebenen mit aktinischer Strahlung härtpbaren Oligomeren und Polymeren (B). Vorzugsweise enthalten die Partikel noch mindestens einen der vorstehend beschriebenen funktionalen Bestandteile (D), insbesondere mindestens einen der vorstehend beschriebenen Photoinitiatoren.

10

Dienen die dimensionsstabilen Partikel der Herstellung thermisch und mit aktinischer Strahlung härtpbarer Pulver, enthalten sie mindestens ein Dual-Cure-Bindemittel oder mindestens ein thermisch härtpbares und  
15 mindestens ein mit aktinischer Strahlung härtpbares Bindemittel oder sie bestehen hieraus. Beispiele geeigneter Bindemittel dieser Art sind die vorstehend beschriebenen Dual-Cure-Oligomeren und Polymeren (B) oder die thermisch härtpbaren Oligomeren und Polymeren (B) und die mit aktinischer Strahlung härtpbaren Oligomeren und Polymeren (B). Vorzugsweise enthalten die dimensionsstabilen Partikel noch mindestens  
20 einen der vorstehend beschriebenen funktionalen Bestandteile (D), insbesondere mindestens einen der vorstehend beschriebenen Photoinitiatoren und/oder mindestens ein Vernetzungsmittel.

Die Herstellung der dimensionsstabilen Partikel weist keine methodischen  
25 Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der im eingangs genannten Stand der Technik beschriebenen Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung von Pulverlacken aus den Bindemitteln, insbesondere den Bindemitteln (B), sowie gegebenenfalls den funktionalen Bestandteilen (D).

30



Bei den dimensionsstabilen Partikeln kann es sich um die Vorstufen von Pulverlacken oder Kunststoffgranulaten handeln, die mit mindestens einem Pigment (A) sowie gegebenenfalls noch mindestens einen funktionalen Bestandteil (D) komplettiert werden sollen. So kann z. B. die  
5 klare transparente Vorstufe eines farb- und/oder effektgebenden Pulverlacks mit einer erfindungsgemäßen Dispersion beschichtet werden, die mindestens ein Pigment (A) enthält.

Es kann sich indes auch um fertige, pigmentierte Pulver, insbesondere  
10 fertige, pigmentierte Pulverlacke oder fertige, pigmentierte Kunststoffgranulate, handeln, deren Farbtöne und/oder optischen Effekte sowie gegebenenfalls sonstigen funktionalen Eigenschaften nachträglich eingestellt werden müssen. Die nachträgliche Einstellung kann beispielsweise notwendig werden, wenn der fertige, pigmentierte  
15 Pulverlack oder das fertige, pigmentierte Kunststoffgranulat eine Fehlcharge ist. Sie kann aber auch dazu verwendet werden, fertige, pigmentierte Pulverlacke und Kunststoffgranulate, die älteren Spezifikationen entsprechen, neuen Spezifikationen anzupassen, ohne dass eine Neuproduktion notwendig wird.

20

Das Mengenverhältnis von erfindungsgemäßer Dispersion zu dimensionsstabilen Partikeln kann von Fall zu Fall sehr breit variieren. Auf jeden Fall wird das Verhältnis stets so abgestimmt, dass alle Bestandteile in den erforderlichen Mengen vorliegen, um das jeweils gewünschte  
25 Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen Pulver einzustellen.

Es ist der besondere Vorteil der erfindungsgemäßen Pulver und des Verfahrens, dass außer den Pigmenten (A) sämtliche pulverlacktypischen funktionalen Bestandteile (D) in dieser Weise appliziert werden können.  
30 Deswegen kann auch ein erfindungsgemäßer Pulverlack oder ein erfindungsgemäßes Kunststoffgranulat mit vorgegebener stofflicher

Zusammensetzung nach verschiedenen Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt werden, wodurch sich neue Möglichkeiten der Verfahrensoptimierung ergeben. Gleiches gilt für die nachträgliche Einstellung der stofflichen Zusammensetzung und/oder des  
5 anwendungstechnischen Eigenschaftsprofils von fertigen, pigmentierten Pulverlacken und Kunststoffgranulaten.

Außerdem kann ein sozusagen „universelles“ Pulver Ausgangspunkt des Verfahrens sein, wobei das universelle Pulver je nach Verwendungszweck  
10 des hieraus herzustellenden erfindungsgemäßen Pulvers mit den unterschiedlichsten erfindungsgemäßen Dispersionen beschichtet wird.

Die Applikation der erfindungsgemäßen Dispersionen auf die dimensionsstabile Partikel kann mit Hilfe üblicher und bekannter Verfahren  
15 und Vorrichtungen, die der Beschichtung fester Partikel dienen, durchgeführt werden.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, die erfindungsgemäßen Dispersionen durch Versprühen zu applizieren. Bevorzugt werden die Dispersionen in  
20 eine Wirbelschicht, enthaltend die dimensionsstabilen Partikel, versprüht.

Für die Erzeugung der Wirbelschicht können im Grunde alle hierfür geeigneten üblichen und bekannten Verfahren und Vorrichtungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Wirbelschichttrockner,  
25 insbesondere Sprühwirbelschichttrockner, Sprühwirbelschichtcoater oder Sprühwirbelschichtgranulatoren, verwendet. Handelsübliche Sprühgranulatoren mit einer besonders turbulenten, homogenen Durchmischung sind besonders bevorzugt.

30 Die Wirbelschichttrockner enthalten vorzugsweise übliche und bekannte Zerstäubungsaggregate, wie sie beispielsweise von A. H. Lefebvre in

»Atomization and Sprays« (1989 hpc, ISBN 0-89116-603-3) beschrieben werden. Bevorzugt werden Druck- und Zweistoffdüsen. Besonders bevorzugt sind zwei- oder mehrflutige Zweistoffdüsen, wie sie von den Firmen Schlick, Lechler, Spraying Systems, Delavan oder Gericke  
5 angeboten werden.

Bei der Durchführung des Verfahrens werden die dimensionsstabilen Partikel kontinuierlich oder diskontinuierlich der Wirbelschicht zugeführt, worin sie mit mindestens einer erfindungsgemäßen Dispersion beschichtet  
10 werden. Werden stofflich unterschiedliche erfindungsgemäße Dispersionen verwendet, werden sie vorzugsweise an verschiedenen Stellen eingesprüht. Wird nur eine erfindungsgemäße Dispersion eingesetzt, kann sie ebenfalls an verschiedenen Stellen eingesprüht werden, um ihre Verteilung in der Wirbelschicht zu optimieren. Bei  
15 kontinuierlichem Betrieb ist auf eine enge Verweilzeitverteilung zu achten.

Nach der Beschichtung werden die beschichteten dimensionsstabilen Partikel, d.h. die erfindungsgemäßen Pulver, ausgetragen. Die beschichteten dimensionsstabilen Partikel können in die Wirbelschicht  
20 zurückgeführt werden (Kreisfahrweise), worin sie mit den gleichen erfindungsgemäßen Dispersionen und/oder anderen Dispersionen, insbesondere erfindungsgemäßen Dispersionen, beschichtet werden. Zu diesem Zweck können sie auch mindestens einem weiteren Wirbelschichttrockner zugeführt werden.

25

Es ist ein besonderer Vorteil des Verfahrens, dass nach dem Austragen aus dem Wirbelschichttrockner die erfindungsgemäßen Pulver nicht mehr gemahlen und/oder gesichtet werden müssen, um die gewünschte Teilchengrößenverteilung oder Korngrößenverteilung einzustellen.

30

Es ergeben sich auch hier zahlreiche neuartige Möglichkeiten der Steuerung und der Optimierung des Verfahrens und der stofflichen Zusammensetzung und des anwendungstechnischen Eigenschaftsprofils der erfindungsgemäßen Pulver. Außerdem kann das Verfahren so  
5 gesteuert werden, dass auch thermisch empfindliche, katalytisch wirksame und/oder hochreaktive funktionale Bestandteile (D) mit in die erfindungsgemäßen Pulver eingearbeitet werden können, bei denen unter den Bedingungen der üblichen und bekannten Verfahren der Herstellung von Pulvern die Gefahr besteht, dass sie sich zersetzen oder dass sie  
10 unerwünschte vorzeitige Vernetzungsreaktionen hervorrufen. Beispiele solcher funktionaler Bestandteile (D) sind Katalysatoren für die Vernetzung, Vernetzungsmittel wie Polyisocyanate oder thermolabile radikalische Initiatoren.

15 Der wesentliche Vorteil der vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Pulver und des Verfahrens liegt aber darin, dass sie die Bereitstellung des erfindungsgemäßen Mischsystems gestatten.

Das Mischsystem dient der Herstellung von Pulvern, insbesondere von  
20 Pulverlacken und Kunststoffgranulaten, und/oder der nachträglichen Einstellung der stofflichen Zusammensetzung und/oder des anwendungstechnischen Eigenschaftsprofils von Pulvern, insbesondere von Pulverlacken und Kunststoffgranulaten. Insbesondere dient es der nachträglichen Einstellung des Farbtons und/oder der optischen  
25 Effektgebung farb- und/oder effektgebender Pulver von unterschiedlicher Buntheit und/oder Intensität der optischen Effekte.

Das Mischsystem umfasst mindestens zwei Einstellmodule (I) und mindestens ein Feststoffmodul (II). Vorzugsweise werden 3 bis 50  
30 Einstellmodule (I) eingesetzt.

Ein Einstellmodul (I) umfasst jeweils eine Dispersion, enthaltend die vorstehend beschriebenen Bestandteile (A), (B) und (C) sowie ggf. (D). Mit den Pigmente (A) können die unterschiedlichsten Farbtöne und/oder optischen Effekte eingestellt werden, wobei mit den funktionalen Bestandteilen (D) gegebenenfalls zusätzlich die unterschiedlichsten anwendungstechnischen Eigenschaften, wie beispielsweise die Geschwindigkeit der Härtung mit aktinischer Strahlung oder der thermischen Härtung, die Korrosionsschutzwirkung und/oder die Witterungsbeständigkeit, eingestellt werden können.

10

Die Einstellmodule (I) enthalten demnach unterschiedliche farb- und/oder effektgebende Pigmente (A), so dass eine Reihe von Basisfarbmodulen (I) resultiert, aus denen ein Farbmischsystem aufgebaut werden kann, mit dessen Hilfe aus wenigen Basisfarben eine praktisch unbegrenzte Anzahl unterschiedlicher Farbtöne und/oder optischen Effekte für die aus den erfindungsgemäßen Pulverlacken hergestellten Beschichtungen oder die aus den erfindungsgemäßen Kunststoffgranulaten hergestellten Formteile und Folien realisiert werden können.

20 Vorzugsweise werden die stofflichen Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Pulver unterschiedlicher Buntheit und/oder Intensität der optischen Effekte mit Hilfe eines Farbmischformel-Systems, das auf den Basisfarbmodulen (I) beruht, ermittelt.

25 Das Mischsystem umfasst des Weiteren mindestens einen Feststoffmodul (II), der mindestens eine Art, insbesondere eine Art, der vorstehend beschriebenen dimensionsstabilen Partikel enthält. Dabei kann es sich beispielsweise um ein universelles Pulver handeln. Welche Art von Partikeln ausgewählt wird, richtet sich nach dem Verwendungszweck der hieraus hergestellten erfindungsgemäßen Pulver.

30

Nicht zuletzt umfasst das Mischsystem mindestens ein Mischaggregat zum Vermischen des Inhalts mindestens eines Einstellmoduls (I) und des Inhalts mindestens eines Feststoffmoduls (II) unter definierten Mengenverhältnissen und Temperaturen. Vorzugsweise handelt es sich  
5 bei dem Mischaggregat um einen Wirbelschichttrockner. Beispiele geeigneter Wirbelschichttrockner sind die vorstehend beschriebenen.

Das Mischsystem bietet für den Hersteller von Pulverlacken und Kunststoffgranulaten den wesentlichen Vorteil, dass sie für spezielle  
10 Verwendungszwecke nicht mehr länger einen fertigen Pulverlack oder ein Kunststoffgranulat in größeren Mengen herstellen müssen, sondern dass sie, dem Bedarf der Anwender entsprechend, kleine Mengen eines Pulverlacks oder eines Kunststoffgranulats, die dem jeweiligen Verwendungszweck genau angepasst sind, gezielt herstellen bzw.  
15 einstellen können. All dies macht die Herstellung von kleinen Mengen an Kunststoffgranulaten oder Pulverlacken mit Hilfe des Mischsystems auch wirtschaftlich sehr attraktiv.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen sowie das hierauf basierende  
20 erfindungsgemäße Mischsystem können aber auch sehr gut für die Herstellung und das Nachtönen von konventionellen Beschichtungsstoffen verwendet werden, wobei sich für die resultierenden erfindungsgemäßen konventionellen Beschichtungsstoffen sinngemäß die gleichen Vorteile ergeben, wie sie vorstehend für die erfindungsgemäßen Pulver  
25 beschrieben werden.

Die erfindungsgemäßen Pulver, insbesondere die erfindungsgemäßen Pulverlacke, und die erfindungsgemäßen konventionellen Beschichtungsstoffe sind aufgrund ihrer hervorragend reproduzierbaren,  
30 vorteilhaften Eigenschaften außerordentlich breit anwendbar

So können die erfindungsgemäßen Pulverlacke und konventionellen Beschichtungsstoffe der

- 5       -     Erstlackierung von Karosserien von Fortbewegungsmitteln, inklusive Fluggeräte, Schienenfahrzeuge, Wasserfahrzeuge, mit Muskelkraft betriebene Fahrzeuge und Kraftfahrzeuge, im Innen- und Außenbereich sowie Teilen hiervon,
- der Lackierung von Bauwerken im Innen- und Außenbereich,
- der Lackierung von Türen, Fenstern, Möbeln und Glashohlkörpern,
- 10       -     der Beschichtung von Röhren (Pipelines),
- der industriellen Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating sowie der Imprägnierung und/oder Beschichtung mechanischer, optischer und elektrotechnischer Bauteile;
- der Lackierung von weißer Ware, inklusive Haushaltsgeräte,
- 15       -     Heizkessel und Radiatoren; sowie
- der Lackierung von Flanschen, Armaturen, Wandgarderoben, Bettgestellen, Isolationskästen, Zaunpfählen, Gartenmöbeln, Leitplanken, Straßenschildern, Einkaufskörben, Einsätzen für Geschirrspüler, Bremszylindern, Laborausstattungen und
- 20       -     Chemieanlagen,

und die pigmentierten Kunststoffgranulate der Herstellung von Formteilen und Folien dienen.

- 25   Die erfindungsgemäßen Lackierungen, Beschichtungen, Formteile und Folien weisen ebenfalls hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften auf.

### **Beispiele und Vergleichsversuche**

30

#### **Beispiele 1 bis 3**

## **Die Herstellung der Pigmentpräparationen 1 bis 3 und der Dispersionen 1 bis 3**

### **5    Beispiel 1:**

100 g Uralac ® 3495 der Firma DSM Kunstharze (carboxylgruppenhaltiger Polyester; Trägermaterial B) wurden in einem Laborkneteter (Typ HKD-T 06 D der Firma Ika) bei 150 °C aufgeschmolzen. In die resultierende Schmelze wurden 200 g Titandioxid vom Typ Rutil 2310 (Firma Kronos) (Pigment A) portionsweise eingetragen. Dabei stieg das Drehmoment des Kneters auf etwa 14 Nm. Die resultierende Schmelze der Pigmentpräparation wurde während einer Stunde bei 140 °C geknetet (Leistungseingetrag: 0,32 kW/kg), als Schmelze ausgetragen und nach dem Erkalten mit Hilfe einer Labormühle pulverisiert, sodass eine mittlere  
15 Teilchengröße < 1 mm resultierte. 100 g der pulverisierten Pigmentpräparation wurden zusammen mit 150 g Aceton in einem Dissolver während 20 Minuten intensiv gerührt. Die resultierende Dispersion war lagerstabil und lieferte hochglänzende Abstriche (vgl. Tabelle 1).

20

### **Beispiele 2 und 3:**

Beispiel 1 wurde wiederholt, nur dass an Stelle von 200 g Titandioxid bei Beispiel 2 100 g Hostaperm ® Gelb H4G und bei Beispiel 3 100 g Irgalith ® Blau PDS 6 (Ciba) als Pigmente (A) verwendet wurden. Die  
25 resultierenden Dispersionen waren lagerstabil und lieferten hochglänzende Abstriche (vgl. Tabelle 1).

## **Vergleichsversuche V 1 bis V 3**

### **30    Die Herstellung der Dispersionen V 1 und V 3**



Vergleichsversuch V 1:

In einer Laborrührwerksmühle (Typ Dispermat ® SL der Firma Getzmann), gefüllt mit 230 g Zirkoniumdioxid-Mahlkörpern eines Durchmessers von 1 bis 1,25 mm, wurde eine mittels Dissolver vorgemischte Dispersion aus  
5 133 g Titandioxid vom Typ Rutil 2310, 67 g Uralac ® 3495 und 300 g Aceton eingefüllt und bei 3.000 U/min bis zur Glanzkonstanz des Abstrichs gemahlen. Die dazu erforderliche Mahldauer betrug zwei Stunden. Das Ergebnis der Glanzmessung des Abstrichs findet sich in der Tabelle 1.

10 Vergleichsversuche V 2 und V 3:

Vergleichsversuch V 1 wurde wiederholt, nur dass bei Vergleichsversuch V 2 an Stelle von 133 g Titandioxid und 67 g Uralac ® 3495 100 g Hostaperm ® Gelb H4G und 100 g Uralac ® 3495 und bei Vergleichsversuch V 3 100 g Irgalith ® Blau PDS 6 (Ciba) und 100 g Uralac  
15 ® 3495 verwendet wurden. Die Mahldauer lag bei den Vergleichsversuchen V 2 und V 3 bei 2,5 Stunden. Die Ergebnisse der Glanzmessungen an den Abstrichen finden sich ebenfalls in der Tabelle 1.

Die Tabelle 1 fasst die Glanzmessungen nach DIN 67530 (60 °) an  
20 Abstrichen einer Trockenschichtdicke von 40 µm der Beispiele 1 bis 3 und der Vergleichsversuche V 1 bis V 3 zusammen. Dabei können Beispiel 1 und Vergleichsversuch V 1, Beispiel 2 und Vergleichsversuch V 2 sowie Beispiel 3 und Vergleichsversuch V 3 direkt miteinander verglichen werden. Der Vergleich zeigt, dass die Abstriche der Dispersionen 1 bis 3  
25 der Beispiele 1 bis 3 den Abstrichen der Dispersionen V 1 bis V 3 der Vergleichsversuche V 1 bis V 3 im Glanz überlegen waren.

**Tabelle 1: Glanzmessungen nach DIN 67530 (60 °) an Abstrichen einer Trockenschichtdicke von 40 µm der Dispersionen der Beispiele 1 bis 3 und der Vergleichsversuche V 1 bis V 3**  
30

	<b>Beispiel oder Vergleichsversuch</b>	<b>Glanz</b>
5	1	88
	V 1	70
10	2	69
	V 2	33
	3	68
	V 3	47

#### 15 **Beispiele 4 und 5 und Vergleichsversuch V 4 und V 5**

##### **Die Herstellung der Dispersionen 4 und 5 der Beispiele 4 und 5 und der Dispersionen V 4 und V 5 der Vergleichsversuche V 4 und V 5**

20 Für das Beispiel 4 wurden 25 g der pulverisierten Pigmentpräparation 2 des Beispiels 2 sowie 75 g der pulverisierten Pigmentpräparation 1 bis Beispiel 1 mit Hilfe eines Dissolvers in 150 g Aceton dispergiert.

Für das Beispiel 5 wurden 10 g der pulverisierten Pigmentpräparation 3  
 25 des Beispiels 3 sowie 90 g der pulverisierten Pigmentpräparation 1 des Beispiels 1 mit Hilfe eines Dissolvers in 150 g Aceton dispergiert.

Für den Vergleichsversuch V 4 wurden die Dispersionen V 1 und V 2 der Vergleichsversuche V 1 und V 2 im Verhältnis von 3:1 miteinander  
 30 vermischt.

Für den Vergleichsversuch V 5 wurden die Dispersionen V 1 und V 3 der Vergleichsversuche V 1 und V 3 im Verhältnis von 9:1 gemischt.

- Von den Dispersionen 4, 5, V 4 und V 5 wurden deckende Abstriche einer Trockenschichtdicke von 40 µm hergestellt. Die (relativen) Farbstärkeäquivalente (FAE) der dispergierten Pigmente (vgl. Römp-Online 2002, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, »Farbstärke«, und DIN ISO 787, Teil 24) wurden anhand der Abstriche ermittelt. Dabei konnte Beispiel 4 mit Vergleichsversuch V 4 und Beispiel 5 mit Vergleichsversuch V 5 verglichen werden. Hierbei bildeten die Abstriche der Vergleichsversuche den jeweiligen Standard (FAE = 100), wobei die damit verglichenen Abstriche FAE-Werte < 100 (bessere Farbstärke) oder > 100 (geringere Farbstärke) aufweisen konnten.
- Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 2. Die relativen Farbstärke FAE der Abstriche der Beispiele 4 und 5 waren < 100. Dies untermauerte, dass die gemäß den Beispielen 4 und 5 dispergierten Pigmente in signifikant geringeren Mengen dieselben coloristischen Effekte lieferten wie die gemäß den Vergleichsversuchen V 4 und V 5 dispergierten Pigmente.

**Tabelle 2: Die Farbstärkeäquivalente (FAE) der gemäß den Beispielen 4 und 5 einerseits und gemäß den Vergleichsversuchen V 4 und V 5 dispergierten Pigmente**

Beispiel oder Vergleichsversuch	FAE
4	75
V 4	100

5	65
V 5	100

---

5

**Beispiel 6 und Vergleichsversuch V 6****Die Herstellung der Dispersion 6 des Beispiels 6 und der Dispersion V 6 des Vergleichsversuch V 6**

10

**Beispiel 6:**

Für das Beispiel 6 wurde Beispiel 2 wiederholt, nur dass an Stelle von 100 g Hostaperm ® Gelb H4G 100 g Heliogengrün L 8630 der Firma BASF Aktiengesellschaft verwendet wurden. Es resultierte die pulverisierte Pigmentpräparation 6.

15

Für die Herstellung der Dispersion 6 wurden 10 g der pulverisierten Pigmentpräparation 6 und 90 g der pulverisierten Pigmentpräparation 1 des Beispiels 1 in 150 g Aceton mit Hilfe eines Dissolvers dispergiert. Aus einem Teil der frisch hergestellten Dispersion 6 wurde sofort ein deckender Abstrich einer Trockenschichtdicke von 40 µm hergestellt. Dieser Abstrich bildete die Referenz, gegen den verglichen wurde. Des Weiteren wurden Abstriche (Trockenschichtdicke von 40 µm) nach Standzeiten von einer Stunde, zwei Stunden und 20 Stunden hergestellt. Anschließend wurden die farbmétrischen Eigenschaften DE\* der Abstriche im Vergleich zur Referenz nach DIN 6174 bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 3.

20

25

**Vergleichsversuch V 6:**

Für den Vergleichsversuch V 6 wurde der Vergleichsversuch V 2 wiederholt, nur dass an Stelle von 100 g Hostaperm ® Gelb H4G 100 g

30

Heliogengrün L 8630 verwendet wurden. Die Mahldauer bis zur Glanzkonstanz lag bei drei Stunden. Es resultierte die Vorstufe der Dispersion V 6.

- 5 Die Vorstufe wurde zusammen mit der Dispersion V 1 des Vergleichsversuchs V 1 im Verhältnis von 1:9 vermischt. Es resultierte die Dispersion V 6. Aus einem Teil der frisch hergestellten Dispersion V 6 wurde sofort ein deckender Abstrich einer Trockenschichtdicke von 40 µm hergestellt. Dieser Abstrich bildete die Referenz, gegen den verglichen
- 10 wurde. Des Weiteren wurden Abstriche (Trockenschichtdicke von 40 µm) nach Standzeiten von einer Stunde, zwei Stunden und 20 Stunden hergestellt. Anschließend wurden die farbmétrischen Eigenschaften DE\* der Abstriche im Vergleich zur Referenz nach DIN 6174 bestimmt. Die Ergebnisse finden sich ebenfalls in der Tabelle 3.

15

Der Vergleich der farbmétrischen Daten zeigt, dass sich in Abhängigkeit von den Standzeiten DE\* der Abstriche der Dispersion V 6 erheblich stärker änderte als DE\* der Abstriche der Dispersion 6. Dies untermauerte, dass die Dispersion 6 erheblich stabiler war als die

20 Dispersion V 6.

**Tabelle 3: Die farbmétrischen Eigenschaften DE\* nach DIN 6174 der Abstriche der Dispersionen 6 (Beispiel 6) und V 6 (Vergleichsversuch V 6) in Abhängigkeit von deren**

25 **Standzeiten**

Beispiel Vergleichs- versuch	DE* nach DIN 6174: Standzeiten der Dispersionen (h):			
	0	1	2	20
6	Referenz	0	0,2	0,3

30

V 6	Referenz	0,5	0,8	Dispersion geliert
-----	----------	-----	-----	--------------------

---

## 5 Beispiel 7 und Vergleichsversuch V 7

### Die Herstellung der Pulverlacke 7 (Beispiel 7) und V 7 (Vergleichsversuch V 7) und der entsprechenden Lackierungen

#### 10 Beispiel 7:

150 g der pulverisierten Pigmentpräparation 1 des Beispiels 1 und 50 g der pulverisierten Pigmentpräparation 2 des Beispiels 2 wurden zusammen mit 300 g Aceton während 20 Minuten intensiv vermischt. Anschließend wurde die Mischung mit weiteren 900 g Aceton verdünnt. Es

15 resultierte die Dispersion 7.

#### Vergleichsversuch V 7:

375 g der Dispersion V 1 des Vergleichsversuchs V 1 und 125 g der Dispersion V 2 des Vergleichsversuchs V 2 wurden mittels eines

20 Schnellrührers während 20 Minuten vermischt. Anschließend wurde die Mischung mit weiteren 900 g Aceton verdünnt. Es resultierte die Dispersion V 7.

#### Die Herstellung der Pulverlacke 7 (Beispiel 7) und V 7 (Vergleichsversuch

#### 25 V 7) sowie der entsprechenden Lackierungen:

Die Dispersionen 7 und V 7 wurden getrennt voneinander in Laborwirbelschichtanlagen jeweils innerhalb einer Stunde auf jeweils 2.200 g eines nicht pigmentierten, handelsüblichen Pulverlacks auf Polyesterbasis aufgesprüht. Die Produkttemperaturen innerhalb der

30 Wirbelbetten lagen bei maximal 35 °C. Nach Beendigung der Aufsprühvorgänge wurden die resultierenden Pulverlacke 7 und V 7 noch

während 30 Minuten bei 35 °C nachgetrocknet und anschließend ausgetragen.

Die Pulverlacke 7 und V 7 wurden getrennt voneinander in  
 5 Pulverbeschichtungsanlagen auf Stahlbleche mit einer Schichtdicke von  
 jeweils 180 g/m<sup>2</sup> appliziert. Die resultierenden Pulverlackeschichten wurden  
 während zehn Minuten bei 180 °C gehärtet. Es resultierten die  
 Lackierungen 7 und V 7, deren Oberflächen, Deckvermögen und  
 mechanische Eigenschaften gemessen wurden. Die Ergebnisse finden  
 10 sich in der Tabelle 4.

Der Vergleich der Ergebnisse untermauert, dass die Lackierung 7 der  
 Lackierung V 7 im Glanz, im Deckvermögen und in den mechanischen  
 Eigenschaften überlegen war.

15

**Tabelle 4: Anwendungstechnische Eigenschaften der  
 Lackierungen 7 (Beispiel 7) und V 7 (Vergleichsversuch  
 V 7)**

20 Beispiel Vergleichs- d) versuch	Glanz <sup>a)</sup>	Impact-Test <sup>b)</sup> (inch/pound)	Erichsentiefung <sup>c)</sup> (mm)	Deck- vermögen (%)
25 6	87	40/20	< 2	100
V 6	82	20/10	8	76

30

a) nach DIN 67530 (60°);

- b) nach ASTM D 2794;
- 5 c) vgl. Römpp-Online 2002, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, »Erichsentiefung«;
- d) bestimmt über die Messung der relativen Farbstärke (FAE) (vgl. die Beispiele 4 und 5 und die Vergleichsversuche V 4 und V 5)



## Patentansprüche

1. Feste Pigmentpräparationen, enthaltend  
5  
(A) mindestens ein Pigment in höherer Konzentration, als es der späteren Anwendung entspricht, und  
(B) mindestens ein Trägermaterial, ausgewählt aus der Gruppe,  
10 bestehend aus Oligomeren und Polymeren, die eine Glasübergangstemperatur  $> 30^{\circ}\text{C}$  und einen Schmelzpunkt oder Schmelzbereich unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur aufweisen,  
15 herstellbar, indem man in einem diskontinuierlich arbeitenden Dispergieraggregat das Pigment oder die Pigmente (A) oder das Pigment oder die Pigmente (A) und mindestens einen Bestandteil (D) in der Schmelze des Trägermaterials oder der Trägermaterialien (B) oder in der Schmelze des Trägermaterials  
20 oder der Trägermaterialien (B) und mindestens eines Bestandteils (D) bei einem Leistungseintrag von 0,1 bis 1,0 kW/kg während einer Zeit von 0,5 bis 5 Stunden dispergiert, wonach man die Mischung (A/B) oder (A/B/D) aus dem Dispergieraggregat austrägt und sich abkühlen und verfestigen lässt.  
25
2. Pigmentpräparationen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie pulverförmig sind.
3. Pigmentpräparationen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
30 dass sie als Dispersion in mindestens einem organischen Lösemittel (C) vorliegen.

4. Pigmentpräparationen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmente (A) aus der Gruppe, bestehend aus organischen und anorganischen, transparenten und opaken, farb- und/oder effektgebenden, fluoreszierenden, phosphoreszierenden, elektrisch leitfähigen und magnetisch abschirmenden Pigmenten und transparenten und opaken Metallpulvern sowie organischen und anorganischen, transparenten und opaken Füllstoffen und Nanopartikeln, ausgewählt werden.
5. Pigmentpräparationen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Oligomeren und Polymeren (B) eine Glasübergangstemperatur zwischen 30 und 200 °C haben.
6. Pigmentpräparationen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Oligomeren und Polymeren (B) sich in einem Temperaturbereich von mindestens 100 °C oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur nicht zersetzen.
7. Pigmentpräparationen nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf die Pigmentpräparationen, 1 bis 85 Gew.-% mindestens eines Pigments (A) und 15 bis 99 Gew.-% mindestens eines Trägermaterials (B) enthalten oder hieraus bestehen.
8. Pigmentpräparationen nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf den Festkörper der Dispersion, 1 bis 85 Gew.-% mindestens eines Pigments (A) und 15 bis 99 Gew.-% mindestens eines Trägermaterials (B) enthalten.

9. Pigmentpräparationen nach einem der Ansprüche 3 bis 6 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Festkörpergehalt von 20 bis 80 Gew.-% haben.
- 5 10. Pigmentpräparationen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen weiteren Bestandteil (D), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Additiven und Farbstoffen enthalten.
- 10 11. Pigmentpräparationen nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Additive aus der Gruppe, bestehend aus Vernetzungsmitteln, UV-Absorbern, Lichtschutzmitteln, Radikalfängern, Entlüftungsmitteln, Slipadditiven, Polymerisationsinhibitoren, Katalysatoren für die Vernetzung, thermolabilen radikalischen Initiatoren, Photoinitiatoren, thermisch härtbaren Reaktivverdünnern, mit aktinischer Strahlung härtbaren Reaktivverdünnern, Haftvermittlern, Verlaufmitteln, filmbildenden Hilfsmitteln, Flammenschutzmitteln, Korrosionsinhibitoren, Rieselhilfen, Wachsen und Mattierungsmitteln, ausgewählt werden.
- 15
- 20 12. Pigmentpräparationen nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispergieraggregat ein Knetter ist.
- 25 13. Verfahren zur Herstellung von Pigmentpräparationen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 durch Vermischen ihrer Bestandteile (A) und (B) sowie gegebenenfalls (C) und/oder (D), dadurch gekennzeichnet, dass man
- 30 (1) in einem ersten Verfahrensschritt in einem Dispergieraggregat
- das Pigment oder die Pigmente (A) oder

- das Pigment oder die Pigmente (A) und mindestens einen Bestandteil (D)

in der Schmelze

5

- des Trägermaterials oder der Trägermaterialien (B) oder
- des Trägermaterials oder der Trägermaterialien (B) und mindestens eines Bestandteils (D)

10

bei einem Leistungseintrag von 0,1 bis 1 kW/kg während einer Zeit von 0,5 bis 5 Stunden dispergiert, wonach man

- (2) in einem zweiten Verfahrensschritt die resultierende Mischung (A/B) oder (A/B/D) aus dem Dispergieraggregat austrägt und sich abkühlen und verfestigen lässt.

15

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man

- (3) die verfestigte Mischung (A/B) oder (A/B/D) pulverisiert.

20

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass man

- (4) die verfestigte Mischung (A/B) oder (A/B/D) in mindestens einem organischen Lösemittel (C) dispergiert.

25

16. Verwendung der Pigmentpräparationen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 und der nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 13 bis 15 hergestellten Pigmentpräparationen für die Herstellung oder das Nachtönen von pigmentierten Pulvern und

30

flüssigen Beschichtungsstoffen auf der Basis von organischen Lösemitteln (konventionelle Beschichtungsstoffe) sowie für die Herstellung von Mischsystemen.

- 5 17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischsysteme der Herstellung und/oder der nachträglichen Tönung von Pulvern und konventionellen Beschichtungsstoffen dienen.
- 10 18. Verwendung nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischsysteme
- 15 (I) mindestens zwei Einstellmodule, jeweils umfassend eine Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 oder mindestens eine Dispersion, hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 15, und
- (II) mindestens einen Feststoffmodul, umfassend pigmentierte oder nicht pigmentierte, dimensionsstabile Pulver.
- 20 19. Verwendung nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Oligomeren und Polymeren (B) mit den in den Pulvern vorliegenden Bindemitteln identisch sind.
- 25 20. Verwendung nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung und/oder die nachträgliche Tönung der Pulver anhand eines Farbmischformel-Systems vorgenommen wird.
- 30 21. Verwendung nach einem der Ansprüche 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Pulver Kunststoffgranulate oder Pulverlacke sind.

22. Verwendung nach einem der Ansprüche 16 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass

5 a) die pigmentierten Pulverlacke und konventionellen Beschichtungsstoffe der

- 10 - Erstlackierung von Karosserien von Fortbewegungsmitteln, inklusive Fluggeräte, Schienenfahrzeuge, Wasserfahrzeuge, mit Muskelkraft betriebene Fahrzeuge und Kraftfahrzeuge, im Innen- und Außenbereich sowie Teilen hiervon,
- 15 - der Lackierung von Bauwerken im Innen- und Außenbereich,
- der Lackierung von Türen, Fenstern, Möbeln und Glashohlkörpern,
- der Beschichtung von Röhren (Pipelines),
- 20 - der industriellen Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating sowie der Imprägnierung und/oder Beschichtung mechanischer, optischer und elektrotechnischer Bauteile;
- der Lackierung von weißer Ware, inklusive Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren; sowie
- 25 - der Lackierung von Flanschen, Armaturen, Wandgarderoben, Bettgestellen, Isolationskästen, Zaunpfählen, Gartenmöbeln, Leitplanken, Straßenschildern, Einkaufskörben, Einsätzen für Geschirrspüler, Bremszylindern, Laborausstattungen
- 30 und Chemieanlagen und

- b) die pigmentierten Kunststoffgranulate der Herstellung von Formteilen und Folien

dienen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/007454

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D5/03 C08J3/20 B05D5/06 C09B67/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C08J B05D C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 327 050 A (H & H PRODUCTS LIMITED) 13 January 1999 (1999-01-13) claims 1,3,4,6,8	1-11, 16-22
X	US 6 168 895 B1 (METZ HANS JOACHIM ET AL) 2 January 2001 (2001-01-02)  column 6, line 28 - line 37	1,2,4-8, 10,11, 16-22
X	WO 02/088261 A (MAUSS MICHAEL ; BAYER ROBERT (DE); ETZRODT GUENTER (DE); PIONTEK SUSAN) 7 November 2002 (2002-11-07) cited in the application the whole document	1-12, 16-22
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 October 2004

Date of mailing of the international search report

02/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ketterer, M



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/007454

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 100 57 164 A (BASF AG) 23 May 2002 (2002-05-23) cited in the application the whole document	1-12, 16-22
X	WO 02/42384 A (MAUSS MICHAEL ; BAYER ROBERT (DE); PIONTEK SUSANNE (DE); BASF COATINGS) 30 May 2002 (2002-05-30) cited in the application the whole document	1,2,4-8, 10,11, 16-22
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200426 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 2004-272435 XP002301876 & JP 2003 098747 A (RICOH KK) 4 April 2003 (2003-04-04) abstract	1,2,4,5, 7,12,13, 16
X	WO 03/016410 A (BYK CERA B V ; STEENBERGEN JAN (NL); MACHIELSE JOHANNES BERNARDUS H (N) 27 February 2003 (2003-02-27) examples	1,2,4,5, 7,12-14, 16
X	EP 1 041 124 A (HOLLAND COLOURS N V) 4 October 2000 (2000-10-04) claims 1,25	1,13,14, 16-22
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199416 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1994-132105 XP002301877 & JP 06 080788 A (DAINIPPON INK & CHEM KK) 22 March 1994 (1994-03-22) abstract	1,13,14, 16-22
X	EP 1 026 212 A (SIGMA COATINGS BV) 9 August 2000 (2000-08-09) cited in the application the whole document	1,2,4-8, 10,11, 16-22

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/007454

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2327050	A	13-01-1999	NONE	
US 6168895	B1	02-01-2001	US 6028178 A CA 2159872 A1 DE 4447593 A1 DE 59509352 D1 EP 0705886 A2 ES 2160134 T3 JP 3323371 B2 JP 8209017 A	22-02-2000 06-04-1996 14-08-1996 26-07-2001 10-04-1996 01-11-2001 09-09-2002 13-08-1996
WO 02088261	A	07-11-2002	DE 10120770 A1 WO 02088261 A1 EP 1419204 A1	07-11-2002 07-11-2002 19-05-2004
DE 10057164	A	23-05-2002	DE 10057164 A1 AU 1703202 A CN 1474846 T WO 0240575 A1 EP 1352012 A1 JP 2004514039 T US 2004106703 A1	23-05-2002 27-05-2002 11-02-2004 23-05-2002 15-10-2003 13-05-2004 03-06-2004
WO 0242384	A	30-05-2002	DE 10058860 A1 AU 2489702 A BR 0115590 A CA 2428389 A1 WO 0242384 A1 EP 1352034 A1 JP 2004514760 T NO 20032357 A US 2004059050 A1	06-06-2002 03-06-2002 09-12-2003 30-05-2002 30-05-2002 15-10-2003 20-05-2004 28-07-2003 25-03-2004
JP 2003098747	A	04-04-2003	NONE	
WO 03016410	A	27-02-2003	NL 1018742 C2 EP 1417266 A2 WO 03016410 A2	17-02-2003 12-05-2004 27-02-2003
EP 1041124	A	04-10-2000	NL 1011717 C2 BR 0001474 A CA 2303555 A1 EP 1041124 A1 HU 0001359 A2 ID 25438 A JP 2000313856 A	03-10-2000 16-01-2001 01-10-2000 04-10-2000 28-03-2001 05-10-2000 14-11-2000
JP 6080788	A	22-03-1994	NONE	
EP 1026212	A	09-08-2000	EP 1026212 A1 AU 2665500 A CA 2360075 A1 CZ 20012690 A3 EA 3372 B1 WO 0044838 A1 EP 1151047 A1 PL 349003 A1 SK 10412001 A3	09-08-2000 18-08-2000 03-08-2000 13-02-2002 24-04-2003 03-08-2000 07-11-2001 17-06-2002 09-05-2002

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/007454

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1026212	A	US 6365648 B1	02-04-2002

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007454

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D5/03 C08J3/20 B05D5/06 C09B67/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 7 C09D C08J B05D C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 327 050 A (H & H PRODUCTS LIMITED) 13. Januar 1999 (1999-01-13) Ansprüche 1,3,4,6,8	1-11, 16-22
X	US 6 168 895 B1 (METZ HANS JOACHIM ET AL) 2. Januar 2001 (2001-01-02)  Spalte 6, Zeile 28 - Zeile 37	1,2,4-8, 10,11, 16-22
X	WO 02/088261 A (MAUSS MICHAEL ; BAYER ROBERT (DE); ETZRODT GUENTER (DE); PIONTEK SUSAN) 7. November 2002 (2002-11-07) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-12, 16-22
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Oktober 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ketterer, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007454

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 100 57 164 A (BASF AG) 23. Mai 2002 (2002-05-23) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-12, 16-22
X	WO 02/42384 A (MAUSS MICHAEL ; BAYER ROBERT (DE); PIONTEK SUSANNE (DE); BASF COATINGS) 30. Mai 2002 (2002-05-30) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1,2,4-8, 10,11, 16-22
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200426 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 2004-272435 XP002301876 & JP 2003 098747 A (RICOH KK) 4. April 2003 (2003-04-04) Zusammenfassung -----	1,2,4,5, 7,12,13, 16
X	WO 03/016410 A (BYK CERA B V ; STEENBERGEN JAN (NL); MACHIELSE JOHANNES BERNARDUS H (N) 27. Februar 2003 (2003-02-27) Beispiele -----	1,2,4,5, 7,12-14, 16
X	EP 1 041 124 A (HOLLAND COLOURS N V) 4. Oktober 2000 (2000-10-04) Ansprüche 1,25 -----	1,13,14, 16-22
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199416 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1994-132105 XP002301877 & JP 06 080788 A (DAINIPPON INK & CHEM KK) 22. März 1994 (1994-03-22) Zusammenfassung -----	1,13,14, 16-22
X	EP 1 026 212 A (SIGMA COATINGS BV) 9. August 2000 (2000-08-09) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1,2,4-8, 10,11, 16-22

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP2004/007454

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2327050	A	13-01-1999	KEINE	
US 6168895	B1	02-01-2001	US 6028178 A CA 2159872 A1 DE 4447593 A1 DE 59509352 D1 EP 0705886 A2 ES 2160134 T3 JP 3323371 B2 JP 8209017 A	22-02-2000 06-04-1996 14-08-1996 26-07-2001 10-04-1996 01-11-2001 09-09-2002 13-08-1996
WO 02088261	A	07-11-2002	DE 10120770 A1 WO 02088261 A1 EP 1419204 A1	07-11-2002 07-11-2002 19-05-2004
DE 10057164	A	23-05-2002	DE 10057164 A1 AU 1703202 A CN 1474846 T WO 0240575 A1 EP 1352012 A1 JP 2004514039 T US 2004106703 A1	23-05-2002 27-05-2002 11-02-2004 23-05-2002 15-10-2003 13-05-2004 03-06-2004
WO 0242384	A	30-05-2002	DE 10058860 A1 AU 2489702 A BR 0115590 A CA 2428389 A1 WO 0242384 A1 EP 1352034 A1 JP 2004514760 T NO 20032357 A US 2004059050 A1	06-06-2002 03-06-2002 09-12-2003 30-05-2002 30-05-2002 15-10-2003 20-05-2004 28-07-2003 25-03-2004
JP 2003098747	A	04-04-2003	KEINE	
WO 03016410	A	27-02-2003	NL 1018742 C2 EP 1417266 A2 WO 03016410 A2	17-02-2003 12-05-2004 27-02-2003
EP 1041124	A	04-10-2000	NL 1011717 C2 BR 0001474 A CA 2303555 A1 EP 1041124 A1 HU 0001359 A2 ID 25438 A JP 2000313856 A	03-10-2000 16-01-2001 01-10-2000 04-10-2000 28-03-2001 05-10-2000 14-11-2000
JP 6080788	A	22-03-1994	KEINE	
EP 1026212	A	09-08-2000	EP 1026212 A1 AU 2665500 A CA 2360075 A1 CZ 20012690 A3 EA 3372 B1 WO 0044838 A1 EP 1151047 A1 PL 349003 A1 SK 10412001 A3	09-08-2000 18-08-2000 03-08-2000 13-02-2002 24-04-2003 03-08-2000 07-11-2001 17-06-2002 09-05-2002

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

### Internationales Adanzelchen

PCT/EP2004/007454

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1026212      A	US	6365648 B1	02-04-2002

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**